



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102449003 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 11

(21) 申请号 200980159595. 2

代理人 封新琴

(22) 申请日 2009. 12. 16

(51) Int. Cl.

(30) 优先权数据

61/165, 065 2009. 03. 31 US

C08F 210/02 (2006. 01)

C08F 10/02 (2006. 01)

C08F 110/02 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011. 11. 30

(56) 对比文件

W0 2006/086133 A1, 2006. 08. 17, 实施例 1.

CN 1270611 A, 2000. 10. 18, 权利要求 1-30, 实施例 14.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/CN2009/075646 2009. 12. 16

CN 101360766 A, 2009. 02. 04, 实施例 1, 权

(87) PCT申请的公布数据

W02010/111869 EN 2010. 10. 07

利要求 1-14.

(73) 专利权人 陶氏环球技术有限责任公司

审查员 韩晓洁

地址 美国密歇根州

(72) 发明人 云小兵 R. 瓦斯蒂亚尼 H.L. 戈

吴昶 M. 德米罗尔斯

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

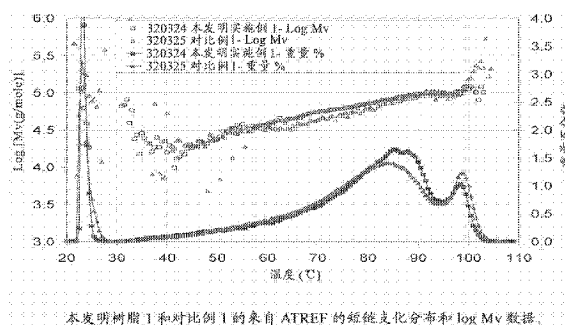
权利要求书1页 说明书21页 附图1页

(54) 发明名称

由非均匀乙烯/ α -烯烃互聚物制成的膜

(57) 摘要

本发明披露了多层膜,其包含至少两个层,其中第一层包含乙烯和至少一种 α -烯烃的第一互聚物,特征在于其中所述第一互聚物具有小于 $0.925\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度,以及平均 M_v 和在互聚物和高结晶性级分之间的谷温度 T_{hc} ,使得来自ATREF的高于 T_{hc} 的级分的平均 M_v 除以来自ATREF的整个聚合物的平均 M_v (M_{hc}/M_{hp}) 小于约1.95以及其中所述第一互聚物具有小于60%的CDBI,以及其中至少一个其它第二层,其包含乙烯和至少一种 α -烯烃的第二互聚物,其中所述第二互聚物具有 $0.925\text{--}0.965\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度。也可将乙烯和至少一种 α -烯烃的互聚物表征为具有高密度(HD)级分和整体密度,使得HD级分百分数 $< 0.0168x^2 - 29.636x + 13036$,其中 x 为以克/立方厘米计的密度。还披露了包含新的多层膜的制品如耐用袋。



本发明树脂1和对比例1的来自ATREF的短链度分布和log Mv数据

1. 一种多层膜, 包含至少两个层, 其中第一层包含乙烯和至少一种 α -烯烃的第一互聚物, 特征在于其中所述第一互聚物具有小于 $0.925\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度, 以及平均 M_v 和在所述互聚物和高结晶性级分之间的谷温度 T_{hc} , 使得来自 ATREF 的高于 T_{hc} 的级分的平均 M_v 除以来自 ATREF 的整个聚合物的平均 M_v , 即 M_{hc}/M_{hp} , 小于 1.95 以及其中所述第一互聚物具有小于 60% 的组成分布宽度指数, 以及其中至少一个其它第二层包含乙烯和任选的至少一种 α -烯烃的第二互聚物, 其中所述第二互聚物具有 $0.925\text{--}0.965\text{g}/\text{cm}^3$ 的密度, 其中所述 M_v 是来自 ATREF 的粘度平均分子量。

2. 权利要求 1 的膜, 其中所述第一互聚物为非均匀支化的。

3. 权利要求 1 的膜, 其中所述第一互聚物具有小于 55% 的组成分布宽度指数。

4. 权利要求 1 的膜, 其中所述第一互聚物具有小于 1.7 的 M_{hc}/M_{hp} 。

5. 权利要求 1 的膜, 其中所述第二互聚物具有高于 $0.925\text{g}/\text{cc}$ 的密度和 0.1–10g/10 分钟的 MI。

6. 权利要求 1 的膜, 其中所述第二聚合物为选自 LLDPE 和 HDPE 的非均匀聚合物。

7. 权利要求 1 的膜, 其还包含至少一种其它天然或合成聚合物。

8. 权利要求 7 的膜, 其中所述合成聚合物为低密度聚乙烯。

9. 权利要求 1 的膜, 其中所述第一互聚物具有 $0.1\text{g}/10\text{min}$ 至 $10\text{g}/10\text{min}$ 的熔体指数。

10. 权利要求 1 的膜, 其中所述第一互聚物具有小于 $0.922\text{g}/\text{cm}^3$ 的整体密度。

11. 权利要求 1 的膜, 其中所述第一互聚物具有每 1000 个 C 原子小于 1 个的长链分支。

12. 权利要求 1 的膜, 其中所述第一互聚物具有小于 5 的分子量分布 M_w/M_n 。

13. 包含权利要求 1 的膜的制品。

14. 权利要求 1 的膜, 其中所述第一互聚物已经至少部分交联, 达到至少 5 重量% 胶凝。

15. 权利要求 1 的膜, 其中所述膜具有 120 微米的厚度以及使用 ASTM D1709 测量的至少 250 克的落镖 B、根据 ASTM D1003 测量的小于 16% 的雾度百分数, 和根据 ASTM D882 测量的通过 $(MD+CD)/2$ 计算的至少 240MPa 的 2% 割线模量。

由非均匀乙烯 / α - 烯烃互聚物制成的膜

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求 2009 年 3 月 31 日提交的美国序列号 61/165,065 的优先权。

背景技术

[0003] 具有高透明性、高刚性和高落镖冲击性的膜在包装工业中高度需要。透明性带来美感性质，高刚性和高落镖性提供减厚性质。

[0004] 对最终用户而言，可制造具有改善的美感（光学）和耐机械损伤（落镖）性质的膜的乙烯 - α - 烯烃共聚物树脂或包含这些树脂的膜结构产生价值。非均匀乙烯 - α - 烯烃共聚物同时具有高结晶性（厚晶（thick crystals））级分和共聚物（薄晶（thin crystals））级分（fractions）。

[0005] 膜的光学性质可依据表面光泽度（gloss）、雾度（haze）和透明度（clarity）定义。雾度可取决于内部雾度（主体散射）和外部雾度（表面散射）。外部雾度和内部雾度二者均可随着用于制造膜的树脂的高结晶性级分含量和高结晶性级分分子量改变。高结晶性级分可由散射光的厚晶组成，因此高结晶性级分含量的提高会提高膜的雾度和损害光学性质。降低高结晶性级分的分子量可提高在高结晶性级分中晶体的厚度。高结晶性级分晶体越厚，膜光学性质越差。因此高结晶性级分的含量降低和提高分子量对于改善光学性质而言是理想的，不过由于高熔体弹性，太高的分子量可导致熔体破坏问题。此外，为改善光学性质而提高高结晶性级分的分子量可损害膜的落镖性质。共聚物级分的较高分子量对于较高的膜落镖性是理想的。对于特定的树脂熔体指数（MI 或 I_2 ），为改善光学性质而提高高结晶性级分的分子量不得不通过降低共聚物级分的分子量来平衡，使得 MI 保持恒定。共聚物分子量的降低将损害落镖性质。因此对于平衡的落镖性质和光学性质，最佳高结晶性级分分子量是理想的。高结晶性级分的厚晶为膜提供强度，从而改善它的撕裂性质。

[0006] 因此，为改善光学性质而降低高结晶性级分含量可损害膜撕裂性。为实现撕裂性和光学性质的平衡，需要高结晶性级分的最佳含量。

[0007] 膜的表面雾度可取决于乙烯 - α - 烯烃共聚物的分子量分布。非常宽的分子量分布通常提高树脂的熔体弹性而导致表面熔体破坏，而非常窄的分子量分布可在模头处导致加工问题而导致表面熔体破坏。由于表面熔体破坏的存在损害膜的光学性质，所以为改善光学性质还需要最佳分子量分布。

[0008] 膜的落镖性质可取决于分子量分布和共聚物级分含量。分子量分布越窄以及共聚物级分含量越高，膜落镖性就越高。太窄的分子量分布可损害光学性质和加工性能（膜制造），因此为得到加工性能、落镖性质和光学性质的平衡，需要最佳分子量分布。此外，可实现共聚物级分含量的提高，但代价是高结晶性级分含量的降低，这可损害膜撕裂性。因此，为了实现加工性能、落镖性质、撕裂性质和光学性质的良好平衡，需要分子量分布和高结晶性和共聚物级分含量的特定组合。

[0009] 膜的刚性取决于树脂密度。树脂密度越高，结晶性级分就越多，因此膜刚性就越高。然而，如上所讨论，高结晶性级分将损害膜光学性质和落镖冲击性，因此，膜刚性和膜光

学性质 / 落镖冲击性为相互排斥的性质。

[0010] 本发明为多层膜,其由具有分子量分布和高结晶性和共聚物级分含量和分子量的这种特定组合的特定树脂家族制造。对于相等的密度和熔体指数,树脂特征的这种组合提供具有改善的光学性质、刚性,落镖性质、撕裂性质和加工性能 of 的膜。

发明内容

[0011] 在一个实施方案中,要求保护包含至少两个层的多层膜,其中第一层包含乙烯和至少一种 α -烯烃的第一互聚物,特征在于其中所述第一互聚物具有小于 0.925g/cm^3 的密度,以及平均 M_v 和在互聚物和高结晶性级分之间的谷温度 (valley temperature), T_{hc} ,使得来自 ATREF 的高于 T_{hc} 的级分的平均 M_v 除以 ATREF 的整个聚合物的平均 M_v (M_{hc}/M_{hp}) 小于约 1.95,优选小于 1.7,以及其中所述第一互聚物具有小于 60% 的 CDBI,以及其中至少一种其它第二层包含乙烯和任选的至少一种 α -烯烃的第二互聚物,其中所述第二互聚物具有 $0.925\text{--}0.965\text{g/cm}^3$ 的密度,优选其中所述第一互聚物非均匀支化,还优选其中所述第一互聚物具有小于 55% 的 CDBI。

[0012] 在另一个实施方案中,本发明为膜,其包含至少一个包含乙烯和至少一种 α -烯烃的第一互聚物的层,特征在于其中所述第一互聚物具有小于 0.925g/cm^3 的密度和特征为具有高密度 (HD) 级分和整体密度,使得 HD 级分的百分数 $< 0.0168x^2 - 29.636x + 13036$,其中 x 为以克 / 立方厘米计的整体密度,和至少一个包含乙烯和任选的至少一种 α -烯烃的第二互聚物的其它层,其中所述第二互聚物具有 $0.925\text{--}0.965\text{g/cm}^3$ 的密度。

[0013] 在任一实施方案中,所述膜可为皮 A / 芯 / 皮 B 层,优选其中皮 A 和皮 B 包含相同的乙烯互聚物,更优选其中皮 A 和皮 B 各自包含上面的两个实施方案中所述的第一互聚物。

[0014] 此外在任一实施方案中,120 微米的膜可具有根据 ASTM D 1003 测量的 $< 16\%$ 的雾度,尤其是组合有使用 ASTM D 1709 测量的至少 250 克的落镖 B (Dart B),和根据 ASTM D882 测量的至少 240MPa 的 2% 割线模量 $((MD+CD)/2)$,和根据 ASTM D882 测量的在 MD 和 CD 方向上至少 45Mpa 的极限拉伸强度。

[0015] 任一实施方案的膜还可包含至少一种其它天然或合成聚合物,优选其中所述合成聚合物为低密度聚乙烯。

[0016] 优选地,所述第一互聚物包含约 $0.1\text{g}/10\text{min}$ 至约 $10\text{g}/10\text{min}$ 的熔体指数和 / 或包含小于约 0.922g/cm^3 的整体密度。

[0017] 还优选地,所述第一互聚物包含每 1000 个 C 原子小于 1 个的长链分支和 / 或小于约 5 的分子量分布 M_w/M_n 。

[0018] 包含上述膜的制品如耐用袋 (stand up pouch) 也在本发明实施方案的范围内。

[0019] 优选地,所述第二互聚物包含约 $0.1\text{g}/10\text{min}$ 至约 $10\text{g}/10\text{min}$ 的熔体指数和 / 或包含 $> 0.925\text{g/cm}^3$ 的整体密度。

[0020] 还优选地,所述第二互聚物包含在高结晶性级分中具有高 MW 的非均匀 LLDPE 或 HDPE 树脂。

[0021] 还优选地,所述第二互聚物具有每 1000 个 C 原子小于 1 个的长链分支和 / 或小于约 5 的分子量分布 M_w/M_n 。

[0022] 包含上述膜的制品如耐用袋也在本发明实施方案的范围内。

[0023] 上述膜实施方案（其中第一互聚物已经至少部分交联，达到至少 5 重量%胶凝）也在本发明范围内。

附图说明

[0024] 图 1 示出本发明树脂实施例 1 和树脂对比例 1 的来自 ATREF 的短链支化分布和 $\log M_v$ 数据。

具体实施方式

[0025] 通过使用具有分子量分布和高结晶性和共聚物级分含量的独特组合的树脂，实现了刚性、加工性能、落镖性质、拉伸性质和光学性质的平衡。树脂特征和膜性质细节列在表 1、图 1、表 2 和表 3 中。高密度级分含量显著降低以及共聚物级分含量提高。高结晶性级分粘度平均分子量对整个聚合物粘度平均分子量的比率降低，表明高结晶性级分的分子量较低。共聚物级分粘度平均分子量对整个聚合物粘度平均分子量的比率提高，表明共聚物级分的分子量较高。树脂特征的这些差别通过以下方法实现：降低反应温度，达到约 160°C 至约 180°C，尤其为 175°C，以及降低 Al/Ti 摩尔比率，达到约 1 : 1 至约 5 : 1，尤其为 1 : 1 至约 2.5 : 1。

[0026] 由具有分子特征的独特组合的本发明树脂制成的膜具有显著改善的落镖和光学性质，而未牺牲任何 MD 撕裂和加工性能。

[0027] 这种树脂可用于这样的应用，其中需要光学和落镖性质的改善，而不牺牲膜撕裂性质和膜制造中的加工性能。

[0028] 低反应温度可用于窄化分子量分布。175°C 的反应温度得到具有窄分子量分布的产物，而不显著降低生产量 (lb/hr)。

[0029] 温度的显著的进一步降低能够进一步窄化分子量分布，但是显著降低生产量以及使得产物损害树脂的加工性能（膜制造）。

[0030] 低 Al/Ti 比率可用于窄化分子量分布以及用于降低高结晶性级分和提高共聚物级分。对于具有 3.0Ti/Mg 比率的 HEC-3 催化剂，1.5 : 1 的 Al/Ti 比率得到具有窄分子量分布、较少高结晶性级分和较多共聚物级分的产物，而不显著影响反应稳定性。

[0031] 优选地，反应温度为约 160°C 至约 180°C。

[0032] 优选地，铝对金属原子的比率（优选为 Al/Ti）为约 1 : 1 至约 5 : 1。

[0033] 披露的乙烯型聚合物 (ethylenic polymer) 的熔体指数可为约 0.01g/10 分钟至约 1000g/10 分钟，通过 ASTM 1238-04 (2.16kg 和 190°C) 测量。

[0034] 基于乙烯的聚合物

[0035] 适合的基于乙烯的聚合物可用齐格勒-纳塔催化剂制备。

[0036] 线性基于乙烯的聚合物的实例包括高密度聚乙烯 (HDPE) 和线性低密度聚乙烯 (LLDPE)。适合的聚烯烃包括但不限于乙烯/二烯互聚物、乙烯/ α -烯烃互聚物、乙烯均聚物及其共混物。

[0037] 用于第二互聚物的适合的非均匀线性基于乙烯的互聚物包括线性低密度聚乙烯 (LLDPE)。例如，使用齐格勒-纳塔催化剂制备的一些互聚物具有约 0.925g/cm³ 至约 0.94g/cm³ 的密度和具有约 0.01g/10 分钟至约 1,000g/10 分钟的熔体指数 (I_2)，通过 ASTM

1238-04 (2.16kg 和 190℃) 测量。优选地,所述熔体指数 (I_2) 可为约 0.1g/10 分钟至约 50g/10 分钟,以及密度高于 0.925g/cm³。非均匀线性基于乙烯的聚合物可具有约 3.5 至约 5 的分子量分布 M_w/M_n 。

[0038] 所述线性基于乙烯的聚合物可包含衍生自一种或多种 α -烯烃共聚物的单元,只要在聚合物中包含至少 50 摩尔%的聚合乙烯单元即可。

[0039] 高密度聚乙烯 (HDPE) 也适合于第二互聚物以及可具有约 0.94g/cm³ 至约 0.97g/cm³ 的密度。HDPE 通常为乙烯均聚物或乙烯和低含量的一种或多种 α -烯烃共聚单体的互聚物。相对于乙烯和一种或多种 α -烯烃共聚单体的各种共聚物,HDPE 含有相对少的支链。HDPE 可包含小于 5 摩尔%的衍生自一种或多种 α -烯烃共聚单体的单元。

[0040] 与常规低结晶度高支化的基于乙烯的聚合物如 LDPE 相反,线性基于乙烯的聚合物如线性低密度聚乙烯和超低密度聚乙烯 (ULDPE) 特征在于不存在长链支化。非均匀线性基于乙烯的聚合物如 LLDPE 可经乙烯和一种或多种 α -烯烃共聚单体在不存在齐格勒-纳塔催化剂的情况下的溶液、淤浆或气相聚合制备,例如通过美国专利 4,076,698 (Anderson 等人) 中披露的方法。这些类别的材料和它们的制备方法的相关讨论可参见美国专利 4,950,541 (Tabor 等人)。制备 LLDPE 的其它专利和公开包括 W02008/0287634、US 4198315、US 5487938、EP 0891381 和 US 5977251。

[0041] α -烯烃共聚单体可具有,例如,3-20 个碳原子。优选地,所述 α -烯烃共聚单体可具有 3-8 个碳原子。示例性 α -烯烃共聚单体包括但不限于丙烯、1-丁烯、3-甲基-1-丁烯、1-戊烯、3-甲基-1-戊烯、4-甲基-1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、4,4-二甲基-1-戊烯、3-乙基-1-戊烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯、1-十二碳烯、1-十四碳烯、1-十六碳烯、1-十八碳烯和 1-二十碳烯。线性基于乙烯的聚合物 (其为互聚物) 的商业实例包括 ATTANETM 超低密度线性聚乙烯共聚物、DOWLEXTM 聚乙烯树脂和 FLEXOMERTM 极低密度聚乙烯,均可得自 The Dow Chemical Company。

[0042] 在又一方面,当提及乙烯均聚物 (即,不含任何共聚单体并因此无短链分支的高密度乙烯均聚物) 使用时,术语“均匀乙烯聚合物 (homogeneous ethylene polymer)”或“均匀线性乙烯聚合物 (homogeneous linear ethylene polymer)”可用于描述这种聚合物。

[0043] 本申请所述的适合于第一互聚物的基于乙烯的聚合物为相对非均一 (inhomogeneous) (或非均匀 (heterogeneous)) 的乙烯聚合物,其具有短链分支以及特征在于相对低的组成分布宽度指数 (composition distribution breadth index) (CDBI)。即,所述乙烯聚合物具有小于或等于约 60%,优选小于或等于约 55%,更优选小于或等于约 50% 的 CDBI,但是通常包含可测量的高密度 (结晶性) 聚合物级分。

[0044] CDBI 被定义为共聚单体含量在中值总摩尔共聚单体含量的 50% 以内的聚合物分子的重量百分数,以及表示聚合物中的共聚单体分布与针对 Bernoullian 分布预计的共聚单体分布的对比。聚烯烃的 CDBI 可便利地从得自本领域已知技术的数据计算,例如,升温淋洗分级 (“TREF”),如以下文献所述: Wild 等人, Journal of Polymer Science, Poly. Phys. Ed., Vol. 20, 441 (1982); L. D. Cady, “共聚单体类型和分布在 LLDPE 产品性能中的作用 (The Role of Comonomer Type and Distribution in LLDPE Product Performance)”, SPE Regional technical Conference, Quaker Square Hilton,

Akron, OH, 107-119 (Oct. 1-2, 1985); 或美国专利 4,798,081 (Hazlitt 等人) 和美国专利 5,008,204 (Stehling)。然而,在 CDBI 计算中 TREF 技术不包括净化的量。更优选地,聚合物的共聚单体分布使用 ^{13}C NMR 分析根据例如以下文献中所述的技术测定:美国专利 5,292,845 (Kawasaki 等人) 和 Rev. Macromol. Chem, Phys., C29, 201-317 (J. C. Randall)。

[0045] 在乙烯均聚物中长链支化的存在可通过使用 ^{13}C 核磁共振 (NMR) 光谱法测定和使用 Randall (Rev. Macromol. Chem. Phys., C29, V. 2&3, 285-297) 所述的方法量化。存在可用于测定在乙烯聚合物(包括乙烯/1-辛烯互聚物)中长链分支的存在的其它已知技术。两个这种示例性方法与与小角激光光散射检测器连接的凝胶渗透色谱法 (GPC-LALLS) 和与差示粘度计检测器连接的凝胶渗透色谱法 (GPC-DV)。这些技术用于长链分支检测的用途和潜在理论已经良好地记录在文献中。参见,例如, Zimm, G. H. 和 Stockmayer, W. H., J. Chem. Phys., 17, 1301 (1949), 和 Rudin, A., 聚合物表征的现代方法 (Modern Methods of Polymer Characterization), John Wiley & Sons, New York (1991) 103-112。

[0046] 术语“非均匀”和“非均匀支化 (heterogeneously branched)”意味着乙烯聚合物可表征为具有各种乙烯对共聚单体摩尔比率的互聚物分子的混合物。非均匀支化线性乙烯聚合物可从 The Dow Chemical Company 作为 DOWLEX™ 线性低密度聚乙烯和作为 ATTANE™ 超低密度聚乙烯树脂获得。非均匀支化线性乙烯聚合物可经乙烯和一种或多种任选的 α -烯烃共聚单体在存在齐格勒-纳塔催化剂的情况下的溶液、淤浆或气相聚合制备,例如通过美国专利 4,076,698 (Anderson 等人) 中披露的方法。非均匀支化乙烯聚合物通常表征为具有约 3 至约 5 的分子量分布 M_w/M_n , 以及因此,在组成短链支化分布和分子量分布方面均不同于基本线性乙烯聚合物和均匀支化线性乙烯聚合物。

[0047] 高度长链支化的基于乙烯的聚合物

[0048] 可与本申请的新的非均匀乙烯聚合物共混的高度长链支化的基于乙烯的聚合物如低密度聚乙烯 (LDPE) 可使用高压法制备(使用自由基化学以聚合乙烯单体)。典型 LDPE 聚合物密度为约 $0.91\text{g}/\text{cm}^3$ 至约 $0.94\text{g}/\text{cm}^3$ 。低密度聚乙烯可具有约 $0.01\text{g}/10$ 分钟至约 $150\text{g}/10$ 分钟的熔体指数 (I_2)。高度长链支化的基于乙烯的聚合物如 LDPE 也可称为“高压乙烯聚合物”,意味着所述聚合物部分或完全地在压力高于 13,000psig 的高压釜或管式反应器中使用自由基引发剂如过氧化物均聚或共聚(参见,例如,美国专利 4,599,392 (McKinney 等人))。这种方法产生具有显著分支(包括长链分支)的聚合物。

[0049] 高度长链支化的基于乙烯的聚合物通常为乙烯均聚物;然而,所述聚合物可包含衍生自一种或多种 α -烯烃共聚单体的单元,只要在聚合物中包含至少 50 摩尔%的聚合的乙烯单体即可。

[0050] 在形成高度支化的基于乙烯的聚合物中可使用的共聚单体包括但不限于通常具有不超过 20 个碳原子的 α -烯烃共聚单体。例如,所述 α -烯烃共聚单体例如可具有 3-10 个碳原子,或者可选择地,所述 α -烯烃共聚单体例如可具有 3-8 个碳原子。示例性 α -烯烃共聚单体包括但不限于丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、1-壬烯、1-癸烯和 4-甲基-1-戊烯。可选择地,示例性共聚单体包括但不限于 α , β -不饱和的 C_3 - C_8 -羧酸,具体为马来酸、富马酸、衣康酸、丙烯酸、甲基丙烯酸和巴豆酸, α , β -不饱和的 C_3 - C_8 -羧酸衍生物,例如不饱和的 C_3 - C_{15} -羧酸酯,具体为 C_1 - C_6 -烷醇的酯,或者酸酐,具体为甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸叔丁酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙

酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸叔丁酯、甲基丙烯酸酐、马来酸酐和衣康酸酐。另外可选择地,所述示例性共聚单体包括但不限于羧酸乙烯酯,例如,乙酸乙烯酯。另外可选择地,示例性共聚单体包括但不限于丙烯酸正丁酯、丙烯酸和甲基丙烯酸。

[0051] 方法

[0052] 为制备在本发明中使用的第一基于乙烯的互聚物,可使用溶液相聚合法。典型地,这种方法在良好搅拌的反应器如回路反应器或球反应器 (sphere reactor) 中,在约 150°C 至约 300°C,优选约 160°C 至约 180°C 的温度,以及在约 30psi 至约 1000psi,优选约 30psi 至约 750psi 的压力进行。在这种方法中的停留时间为约 2 分钟至约 20 分钟,优选约 10 分钟至约 20 分钟。将乙烯、溶剂、催化剂和任选的一种或多种共聚单体连续供应至反应器。在这些实施方案中的示例性催化剂包括但不限于齐格勒-纳塔催化剂。示例性溶剂包括但不限于异链烷烃。例如,这种溶剂可按名称 ISOPAR E (ExxonMobil Chemical Co., Houston, Texas) 商购。然后将所得的基于乙烯的聚合物和溶剂的混合物从反应器除去并分离聚合物。溶剂通常经溶剂回收单元 (即,热交换器和蒸气液体分离鼓 (vapor liquid separator drum)) 回收,并再循环返回至聚合系统中。

[0053] 为制备高度长链支化的基于乙烯的聚合物,通常使用高压自由基引发的聚合法。已知两种不同的高压自由基引发的聚合法类型。在第一类型中,使用具有一个或多个反应区的搅拌式高压釜容器。所述高压釜反应器通常具有几个注入点,用于引发剂或单体供料,或者用于引发剂和单体二者的供料。在第二类型中,使用夹套管 (jacketed tube) 作为反应器,其具有一个或多个反应区。适合的 (但是非限制性的) 反应器长度可为约 100 米至约 3000 米,优选为约 1000 米至约 2000 米。对于任一类型的反应器,反应区的开端由任一反应引发剂、乙烯、调聚物、一种或多种共聚单体及其任何组合的侧面注入限定。高压法可在高压釜或管式反应器中或在高压釜和管式反应器的组合中进行,所述高压釜和管式反应器各自包含一个或多个反应区。

[0054] 在实施方案方法中使用的适合的催化剂包括适于制备具有希望的组成或类型 (基于乙烯的聚合物或高度长链支化的基于乙烯的聚合物) 的聚合物的任何化合物或化合物组合。可使用非均匀催化剂。在一些实施方案方法中,可使用非均匀催化剂,包括熟知的齐格勒-纳塔组合物,尤其为在第 2 族金属卤化物上负载的第 4 族金属卤化物或混合的卤化物和烷氧化物,和熟知的基于铬或钒的催化剂。在一些实施方案方法中,使用的催化剂可为均匀催化剂,其包含相对纯的有机金属化合物或金属络合物,尤其为基于选自第 3-10 族或镧系的金属的化合物或络合物。如果在体系中使用超过一种的催化剂,那么优选地,所用的任何催化剂在聚合条件下不显著有害地影响另一种催化剂的性能。理想地,在聚合条件下,无催化剂在活性降低方面大于 25%,更优选大于 10%。

[0055] 在利用络合金属催化剂的实施方案方法中,通过与助催化剂 (优选为阳离子形成助催化剂、强路易斯酸或其组合) 组合,可将这种催化剂活化以形成活化催化剂组合物。使用的适合的助催化剂包括聚合或低聚的氧化烷基铝 (aluminoxanes),尤其为甲基氧化烷基铝 (methyl aluminoxane),以及惰性,可相容,非配位的离子形成化合物。所谓的改性甲基氧化烷基铝 (modified methyl aluminoxane) (MMAO) 或三乙基铝 (TEA) 也适于用作助催化剂。一种用于制备这种改性氧化烷基铝的技术在美国专利 5,041,584 (Crapo 等人) 中披露。氧化烷基铝也可如美国专利 5,542,199 (Lai 等人); 4,544,762 (Kaminsky 等人);

5,015,749 (Schmidt 等人) ;和 5,041,585 (Deavenport 等人) 中所披露的制备。

[0056] 在一些实施方案方法中,也可在实施方案乙烯型聚合物 (embodiment ethylenic polymer) 产物中包含加工助剂,例如增塑剂。这些助剂包括但不限于邻苯二甲酸酯,例如邻苯二甲酸二辛基酯和邻苯二甲酸二异丁基酯,天然油如羊毛脂,以及得自石油精炼的石蜡油、环烷油和芳香油,以及来自松香或石油原料的液体树脂。可用作加工助剂的油的示例性类别包括白矿油如 KAYDOL 油 (Chemtura Corp. ;Middlebury, Conn.) 和 SHELLFLEX 371 环烷油 (Shell 润滑剂 ;Houston, Tex.)。另一种适合的油为 TUFFLO 油 (Lyondell 润滑剂 ;Houston, Tex.)。

[0057] 在一些实施方案方法中,将实施方案乙烯型聚合物用一种或多种稳定剂处理,例如,抗氧化剂,例如 IRGANOX 1010 和 IRGAFOS 168 (Ciba Specialty Chemicals ; Glattbrugg, Switzerland)。通常,在挤出或其它熔融处理之前用一种或多种稳定剂处理聚合物。在其它实施方案方法中,其它聚合添加剂包括但不限于紫外线吸收剂、抗静电剂、颜料、染料、成核剂、填料、增滑剂、阻燃剂、增塑剂、加工助剂、润滑剂、稳定剂、抑烟剂、粘度控制剂和防粘剂。以组合重量计,实施方案乙烯型聚合物组合物可例如包含小于 10% 的一种或多种添加剂,基于实施方案乙烯型聚合物的重量。

[0058] 可将所述实施方案乙烯型聚合物进一步混配。在一些实施方案乙烯型聚合物组合物中,可将一种或多种抗氧化剂进一步混配到聚合物中并将混配的聚合物粒化。混配的乙烯型聚合物可含有任何量的一种或多种抗氧化剂。例如,对于每一百万份聚合物,混配的乙烯型聚合物可包含约 200 至约 600 份的一种或多种酚类抗氧化剂。另外,对于每一百万份聚合物,混配的乙烯型聚合物可包含约 800 至约 1200 份的基于亚磷酸酯的抗氧化剂。对于每一百万份聚合物,混配的披露的乙烯型聚合物可进一步包含约 300 至约 1250 份的硬脂酸钙。

[0059] 交联剂

[0060] 一些适合的交联剂已经披露于以下文献中 :Zweifel Hans 等人, " Plastics Additives Handbook, " Hanser Gardner Publications, Cincinnati, Ohio, 第 5 版, 第 14 章, 第 725-812 页 (2001) ;Encyclopedia of Chemical Technology, 第 17 卷, 第 2 版, Interscience Publishers (1968) ;和 Daniel Seern, " Organic Peroxides, " 第 1 卷, Wiley-Interscience, (1970), 将所有这些文献通过引用的方式并入本文。

[0061] 适合的交联剂的非限制性实例包括过氧化物、酚、叠氮化物、醛 - 胺反应产物、取代的脲、取代的胍 ;取代的黄原酸酯或盐 (xanthates) ;取代的二硫代氨基甲酸酯或盐 (dithiocarbamates) ;含硫化合物,例如噻唑、亚磺酰胺、二硫化秋兰姆、对醌二肟、二苯并对醌二肟、硫 ;咪唑 ;硅烷及其组合。

[0062] 适合的有机过氧化物交联剂的非限制性实例包括烷基过氧化物、芳基过氧化物、过氧酯、过氧碳酸酯、二酰基过氧化物、过氧缩酮、环状过氧化物及其组合。在一些实施方案中,所述有机过氧化物为二枯基过氧化物、叔丁基异丙叉过氧基苯 (t-butylisopropylidene peroxybenzene)、1,1-二 - 叔丁基过氧基 -3,3,5-三甲基环己烷、2,5-二甲基 -2,5-二 (叔丁基过氧基) 己烷、叔丁基 - 枯基过氧化物、二 - 叔丁基过氧化物、2,5-二甲基 -2,5-二 - (叔丁基过氧基) 己炔或其组合。在一个实施方案中,所述有机过氧化物为二枯基过氧化物。关于有机过氧化物交联剂的另外的教导披露于 C. P. Park, "

聚烯烃泡沫体 (Polyolefin Foam) ”, Handbook of Polymer Foams and Technology 的第 9 章, D. Klempner 和 K. C. Frisch 编辑, Hanser Publishers, 第 198-204 页, Munich (1991), 将其通过引用的方式并入本文。

[0063] 适合的叠氮化物交联剂的非限制性实例包括叠氮基甲酸酯, 例如四亚甲基二(叠氮基甲酸酯); 芳族多叠氮化物, 例如 4,4'-二苯基甲烷二叠氮化物; 和磺酰叠氮化物(sulfonazides), 例如 p,p'-氧联二(苯磺酰基叠氮化物)。叠氮化物交联剂的披露可参见美国专利 3,284,421 和 3,297,674, 将这两篇专利通过引用的方式并入本文。

[0064] 所述多(磺酰基叠氮化物)为具有至少两个可与本申请披露的乙烯/ α -烯烃互聚物反应的磺酰基叠氮化物基团(即, $-\text{SO}_2\text{N}_3$)的任何化合物。在一些实施方案中, 所述多(磺酰基叠氮化物)具有 X-R-X 的结构, 其中每个 X 为 $-\text{SO}_2\text{N}_3$ 以及 R 表示未取代的或惰性取代的烃基, 烃基醚或含硅基团。在一些实施方案中, 所述 R 基团具有足够的碳原子、氧原子或硅原子, 优选为碳原子, 以充分隔开磺酰基叠氮化物基团, 以允许在乙烯/ α -烯烃互聚物和磺酰基叠氮化物基团之间容易地反应。在其它实施方案中, 所述 R 基团在磺酰基叠氮化物基团之间具有至少 1 个, 至少 2 个, 或至少 3 个碳原子、氧原子或硅原子, 优选为碳原子。术语“惰性取代的”是指取代的原子或基团不会不希望地妨碍所得交联聚合物的一种或多种希望的反应或希望的性质。这种基团包括氟、脂族或芳族醚、硅氧烷等。R 的适合的结构非限制性实例包括芳基、烷基、烷芳基、芳烷基、硅烷基、杂环基和其它惰性基团。在一些实施方案中, 所述 R 基团在磺酰基之间包含至少一个芳族基团。在其它实施方案中, 所述 R 基团包含至少两个芳基基团(例如当 R 为 4,4'-二苯醚或 4,4'-联苯时)。当 R 为一个芳基基团时, 优选的是, 所述基团具有超过一个环, 如在萘二(磺酰基叠氮化物)的情况中。在一些实施方案中, 所述多(磺酰基)叠氮化物包括 1,5-戊烷二(磺酰基叠氮化物)、1,8-辛烷二(磺酰基叠氮化物)、1,10-癸烷二(磺酰基叠氮化物)、1,10-十八碳烷二(磺酰基叠氮化物)、1-辛基-2,4,6-苯三(磺酰基叠氮化物)、4,4'-二苯醚二(磺酰基叠氮化物)、1,6-二(4'-磺酰基叠氮基苯基)己烷、2,7-萘二(磺酰基叠氮化物)和每个分子平均含有 1-8 个氯原子和约 2-5 个磺酰基叠氮化物基团的氯化脂族烃的混合的磺酰基叠氮化物, 及其组合。在其它实施方案中, 所述多(磺酰基叠氮化物)包括氧联-二(4-磺酰基叠氮基苯)、2,7-萘二(磺酰基叠氮基)、4,4'-二(磺酰基叠氮基)联苯、4,4'-二苯醚二(磺酰基叠氮化物)和二(4-磺酰基叠氮基苯基)甲烷, 及其组合。

[0065] 适合的醛-胺反应产物的非限制性实例包括甲醛-氨、甲醛-乙基氯-氨、乙醛-氨、甲醛-苯胺、丁醛-苯胺、庚醛-苯胺及其组合。

[0066] 适合的取代的脲的非限制性实例包括三甲基硫脲、二乙基硫脲、二丁基硫脲、三戊基硫脲、1,3-二(2-苯并噻唑基硫基甲基)脲、N,N-二苯基硫脲及其组合。

[0067] 适合的取代的胍的非限制性实例包括二苯基胍、二-邻-甲苯基胍、邻苯二甲酸二苯基胍、硼酸二儿茶酚酯的二-邻-甲苯基胍盐及其组合。

[0068] 适合的取代的黄原酸酯的非限制性实例包括乙基黄原酸锌、异丙基黄原酸钠、丁基黄原酰二硫化物(butylxanthic disulfide)、异丙基黄原酸钾、丁基黄原酸锌及其组合。

[0069] 适合的二硫代氨基甲酸盐的非限制性实例包括二甲基二硫代氨基甲酸铜、二甲基二硫代氨基甲酸锌、二乙基二硫代氨基甲酸镉、二环己基二硫代氨基甲酸镉、二甲基二硫代氨基甲酸铅、二甲基二硫代氨基甲酸铅、二丁基二硫代氨基甲酸硒、五亚甲基二硫代氨基甲

酸锌、二癸基二硫代氨基甲酸锌、异丙基辛基二硫代氨基甲酸锌及其组合。

[0070] 适合的噻唑的非限制性实例包括 2- 巯基苯并噻唑、巯基噻唑基硫醇化锌 (zinc mercaptothiazolyl mercaptide)、2- 苯并噻唑基 -N,N- 二乙基硫代氨基甲酰基硫化物、2, 2' - 二硫代二 (苯并噻唑) 及其组合。

[0071] 适合的咪唑的非限制性实例包括 2- 巯基咪唑啉、2- 巯基 -4,4,6- 三甲基二氢嘧啶, 及其组合。

[0072] 适合的亚磺酰胺的非限制性实例包括 N- 叔 - 丁基 -2- 苯并噻唑 -、N- 环己基苯并噻唑 -、N,N- 二异丙基苯并噻唑 -、N-(2,6- 二甲基吗啉代)-2- 苯并噻唑 -、N,N- 二乙基苯并噻唑 - 亚磺酰胺及其组合。

[0073] 适合的二硫化秋兰姆的非限制性实例包括 N,N' - 二乙基 -、四丁基 -、N,N' - 二异丙基二辛基 -、四甲基 -、N,N' - 二环己基 -、N,N' - 四月桂基二硫化秋兰姆及其组合。

[0074] 在一些实施方案中,所述交联剂为硅烷。可使用能够有效地与本申请披露的乙烯 / α - 烯烃互聚物或聚合物共混物接枝和 / 或交联本申请披露的乙烯 / α - 烯烃互聚物或聚合物共混物的任何硅烷。适合的硅烷交联剂的非限制性实例包括不饱和的硅烷,其包含烯键式不饱和的烃基如乙烯基、烯丙基、异丙烯基、丁烯基、环己烯基或 γ -(甲基) 丙烯酰氧基烯丙基,和可水解基团如烃氧基 (hydrocarbyloxy)、碳酰基氧基 (hydrocarbonyloxy) 和烃基氨基。适合的可水解基团的非限制性实例包括甲氧基、乙氧基、甲酰氧基、乙酰氧基、丙酰氧基 (propionyloxy)、烷基和芳基氨基。在其它实施方案中,所述硅烷为可在互聚物上接枝的不饱和的烷氧基硅烷。这些硅烷中的一些和它们的制备方法更充分地描述在美国专利 5,266,627 中,将其通过引用的方式并入本文。在其它实施方案中,所述硅烷交联剂为乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷、乙烯基三 (2- 甲氧基乙氧基) 硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基甲基二甲氧基硅烷、3- 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷及其组合。

[0075] 取决于乙烯 / α - 烯烃互聚物或聚合物共混物的本性、使用的硅烷、加工条件、接枝引发剂的量、最终应用和其它因素,硅烷交联剂的量可广泛地变动。当使用乙烯基三甲氧基硅烷 (VTMOS) 时,VTMOS 的量通常为至少约 0.1 重量%,至少约 0.5 重量%,或至少约 1 重量%,基于硅烷交联剂和互聚物或聚合物共混物的组合重量。

[0076] 用途

[0077] 所述实施方案乙烯型聚合物可在多种常规热塑性塑料制造方法中使用,以制造有用的制品,所述制品包括包含至少一个膜层的物品如单层膜,或在通过流延、吹塑、压延或挤出涂布方法制备的多层膜中的至少一个层;模制品,例如吹塑制品、注塑制品或旋转模塑制品;挤出制品;纤维;和织造布或非织造布。包含实施方案乙烯型聚合物的热塑性组合物包括与其它天然或合成材料、聚合物、添加剂、增强剂、阻燃添加剂、抗氧化剂、稳定剂、着色剂、增塑剂、交联剂、发泡剂和增塑剂的共混物。

[0078] 对于其它应用,所述实施方案乙烯型聚合物可用于制造纤维。可由实施方案乙烯型聚合物或其共混物制备的纤维包括短纤维 (staple fibers)、纤维束 (tow)、多组分纤维、皮 / 芯纤维、加捻纤维和单丝纤维。适合的纤维形成方法包括美国专利 4,340,563 (Appel 等人)、4,663,220 (Wisneski 等人)、4,668,566 (Nohr 等人) 和 4,322,027 (Reba) 中所披露的纺粘和熔喷技术、美国专利 4,413,110 (Kavesh 等人) 中披露的凝胶切断纤维 (gel spun fibers)、美国专利 3,485,706 (May) 中披露的织造布和非织造布,或者由这种纤维 (包括与

其它纤维如聚酯、尼龙或棉的共混物)制造的结构、热成型制品、挤塑型材(包括异型挤出物和共挤出物)、压延制品以及拉伸、加捻或卷曲的纱线或纤维。

[0079] 所述实施方案乙烯型聚合物可在多种膜中使用,所述膜包括但不限于透明性收缩膜、整理收缩膜、流延拉伸膜、青贮饲料膜、拉伸捆扎机膜(stretch hooder films)、密封剂(sealants)、耐用袋膜(stand up pouch films)、衬膜和尿布背部片材。

[0080] 所述实施方案乙烯型聚合物也可用于其它直接最终用途应用。所述实施方案乙烯型聚合物可用于电线和电缆涂布操作,在片材挤出中用于真空成型操作,和用于形成模制品(包括使用注塑、吹塑法或滚塑法)。也可使用常规聚烯烃加工技术将包含所述实施方案乙烯型聚合物的组合物成形为制品。

[0081] 所述实施方案乙烯型聚合物的其它适合的应用包括膜和纤维;软触商品,例如牙刷把手和器具把手(appliance handles);衬垫(gaskets)和型材(profiles);粘合剂(包括热熔粘合剂和压敏粘合剂);鞋类(包括鞋底和鞋衬);汽车内部部件和型材(auto interior parts and profiles);泡沫体商品(开孔的和闭孔的);其它热塑性聚合物如高密度聚乙烯、全同立构聚丙烯或其它烯烃聚合物的抗冲改性剂;胶布(coated fabrics);胶管(hoses);管材(tubing);挡风雨条(weather stripping);盖衬(cap liners);地板材料(flooring);和粘度指数改性剂,也称为倾点改性剂,用于润滑剂。

[0082] 可对所述实施方案乙烯型聚合物进行进一步处理以将所述实施方案乙烯型聚合物用于其它最终用途。例如,也可使用本发明聚合物或包含本发明聚合物的制剂形成分散体(水性的和非水性的)。也可形成包含所述实施方案乙烯型聚合物的发泡的泡沫体(frothed foams),如 PCT 公开文本 2005/021622(Strandburg 等人)中所披露。所述实施方案乙烯型聚合物也可通过任何已知方式交联,例如使用过氧化物、电子束、硅烷、叠氮化物或其它交联技术。也可将所述实施方案乙烯型聚合物化学改性,例如通过接枝(例如通过使用马来酸酐(MAH)、硅烷或其它接枝剂)、卤化、胺化、磺化或其它化学改性。

[0083] 可向实施方案膜结构添加添加剂和辅助剂。适合的添加剂包括填料,例如有机或无机粒子,包括粘土、滑石、二氧化钛、沸石、粉末金属,有机或无机纤维,包括碳纤维、氮化硅纤维、钢丝或钢网,和尼龙或聚酯绳索、纳米尺寸粒子、粘土等;增粘剂、油填充剂(oil extenders),包括石蜡油或环烷油(naphthalenic oils);以及其它天然和合成的聚合物,包括根据实施方案方法制备的其它聚合物或可根据实施方案方法制备的其它聚合物。

[0084] 可将所述实施方案乙烯型聚合物与其它聚烯烃共混和混合。用于与所述实施方案乙烯型聚合物共混的适合的聚合物包括热塑性和非热塑性聚合物(包括天然和合成聚合物)。用于共混的示例性聚合物包括聚丙烯(抗冲改性聚丙烯、全同立构聚丙烯、无规立构聚丙烯和无规乙烯/丙烯共聚物)、各种类型的聚乙烯,包括高压自由基 LDPE、齐格勒-纳塔 LLDPE、金属茂 PE,包括多反应器 PE(齐格勒-纳塔 PE 和金属茂 PE 的"反应器内(in reactor)"共混物,例如在美国专利 6,545,088(Kolthammer 等人);6,538,070(Cardwell 等人);6,566,446(Parikh 等人);5,844,045(Kolthammer 等人);5,869,575(Kolthammer 等人);和 6,448,341(Kolthammer 等人)中披露的产物)、乙烯-乙酸乙烯酯(EVA)、乙烯/乙烯醇共聚物、聚苯乙烯、抗冲改性的聚苯乙烯、ABS、苯乙烯/丁二烯嵌段共聚物及其氢化衍生物(SBS 和 SEBS),和热塑性聚氨酯。均聚物如烯烃塑性体和弹性体、基于乙烯和丙烯的共聚物(例如,可按商品名 VERSIFY™ Plastomers & Elastomers(The Dow Chemical

Company) 和 VISTAMAXX™(ExxonMobil Chemical Co.) 得到的聚合物) 也可用作包含所述实施方案乙烯型聚合物的共混物中的组分。

[0085] 所述实施方案乙烯型聚合物的共混物和混合物可包括热塑性聚烯烃共混物(TPO)、热塑性弹性体共混物(TPE)、热塑性硫化橡胶(TPV) 和苯乙烯类聚合物共混物。TPE 和 TPV 共混物可通过以下方法制备:使实施方案乙烯型聚合物(包括其官能化或不饱和的衍生物)与任选的橡胶(包括常规嵌段共聚物,尤其为 SBS 嵌段共聚物)和任选的交联剂或硫化剂混合。TPO 共混物通常通过以下方法制备:使实施方案聚合物与聚烯烃和任选的交联剂或硫化剂混合。前述共混物可在形成模制品和任选地交联所得模制品中使用。使用不同组分的类似操作已经在美国专利 6,797,779(Ajbani 等人)中在先披露。

[0086] 定义

[0087] 使用的术语“组合物”包括构成组合物的材料以及由组合物的材料形成的反应产物和分解产物的混合物。

[0088] 使用的术语“共混物”或“聚合物共混物”是指两种或更多种聚合物的匀质物理混合物(即,无反应)。共混物可溶混(在分子水平不相分离)或者可不溶混。共混物可相分离或可不相分离。共混物可含有或可不含一个或多个微区构型(domain configurations),如通过透射电子能谱法、光散射、x-射线散射和本领域已知的其它方法测定。共混物可通过在宏观水平(例如,熔融共混树脂或混配)或微观水平(例如,在相同反应器中同时形成)上物理混合两种或更多种聚合物而形成。

[0089] 术语“线性”是指聚合物主链缺少可测量的或可论证的长链分支,例如,对于每 1000 个碳,聚合物平均取代有小于 0.01 个长分支。

[0090] 术语“聚合物”是指通过聚合单体(无论是相同类型的,还是不同类型的)制备的聚合化合物。因此,一般术语聚合物包括术语“均聚物”(通常用于表示仅由一种单体制备的聚合物)和定义的术语“互聚物”。术语“乙烯/ α -烯烃聚合物”表现为所述互聚物。

[0091] 术语“互聚物”是指通过聚合至少两种不同类型单体制备的聚合物。一般术语互聚物包括共聚物(通常用于表示由两种不同单体制备的聚合物)和由超过两种不同类型单体制备的聚合物。

[0092] 术语“基于乙烯的聚合物”是指这样的聚合物:其含有超过 50 摩尔%的聚合乙烯单体(基于可聚合单体的总量),以及任选地,可含有至少一种共聚单体。

[0093] 术语“乙烯/ α -烯烃互聚物”是指含有超过 50 摩尔%聚合乙烯单体(基于可聚合单体的总量)和至少一种 α -烯烃的互聚物。

[0094] 术语“乙烯型聚合物”是指由基于乙烯的聚合物和至少一种高度长链支化的基于乙烯的聚合物的键合导致的聚合物。

[0095] 试验方法

[0096] 密度

[0097] 密度(g/cm³)根据 ASTM-D 792-03,方法 B,在异丙醇中测量。在模制一小时以内,在 23℃的异丙醇浴中适应 8 分钟以在测量之前实现热平衡。试样根据 ASTM D-4703-00 附录 A,以在约 190℃的 5 分钟初始加热时间和 15℃/min 的冷却速度,按照程序 C 压塑。在压机中将试样冷却至 45℃,并继续冷却直至“摸着感觉凉”。

[0098] 熔体指数

[0099] 熔体指数或 I_2 根据 ASTM D 1238, 条件 190°C / 2.16kg 测量, 并以每 10 分钟流出的克数报道。 I_{10} 根据 ASTM D 1238, 条件 190°C / 10kg 测量, 并以每 10 分钟流出的克数报道。

[0100] DSC 结晶度

[0101] 可使用差示扫描量热法 (DSC) 测量历经宽温度范围聚合物的熔融和结晶行为。例如, 使用配有 RCS (冷冻冷却系统) 和自动取样器的 TA Instruments Q1000 DSC 实施这种分析。在测试期间, 使用 50ml/min 的氮吹扫气体流速。将每个样品在约 175°C 熔融压成薄膜; 然后将熔融样品空气冷却至室温 (约 25°C)。将 3-10mg, 6mm 直径的试样从冷却的聚合物取出, 称重, 置于轻质铝盘 (约 50mg) 中, 并压接关闭 (crimped shut)。然后实施分析以测定热性质。

[0102] 通过提高和降低样品温度测定样品的热行为, 以产生热流对温度的曲线。首先, 将样品迅速加热至 180°C 并恒温保持 3 分钟, 以除去它的热历史。接着, 将样品以 10°C / 分钟冷却速率冷却至 -40°C 并在 -40°C 恒温保持 3 分钟。然后将样品以 10°C / 分钟的加热速率加热至 150°C (这是 "第二加热" 斜线)。记录冷却和第二加热曲线。冷却曲线通过以下方法分析: 从结晶开始至 -20°C 设定基线端点。加热曲线通过以下方法分析: 从 -20°C 至熔融结束设定基线端点。测定的值为峰熔融温度 (T_m)、峰结晶温度 (T_c)、熔化热 (H_f) (以焦耳 / 克计), 和使用下式计算的聚乙烯样品的结晶度百分数:

[0103] 结晶度百分数 = $((H_f) / (292 \text{ J/g})) \times 100$ 。

[0104] 从第二加热曲线报道熔化热 (H_f) 和峰熔融温度。从冷却曲线测定峰结晶温度。

[0105] 凝胶渗透色谱法 (GPC)

[0106] GPC 系统由配有内置差示折射计 (on-board differential refractometer) (RI) 的 Waters (Milford, MA) 150C 高温色谱仪 (其它适合的高温 GPC 仪器包括 Polymer Laboratories (Shropshire, UK) Model 210 和 Model 220) 组成。另外的检测器可包括 Polymer ChAR (Valencia, Spain) 的 IR4 红外检测器、Precision Detectors (Amherst, MA) 2-角激光散射检测器 Model 2040 和 Viscotek (Houston, TX) 150R 4-毛细管溶液粘度计。具有最后两种独立检测器和至少一种第一检测器的 GPC 有时被称为 "3D-GPC", 而单独的术语 "GPC" 通常是指常规 GPC。取决于样品, 将光散射检测器的 15-度角或 90-度角用于计算目的。数据收集使用 Viscotek TriSEC 软件第 3 版和 4-通道 Viscotek Data Manager DM400 进行。所述系统还配有 Polymer Laboratories (Shropshire, UK) 的在线溶剂脱气设备。可使用适合的高温 GPC 柱, 例如四个 30cm 长 Shodex HT803 13 微米柱或四个具有 20-微米混合孔隙度填料的 30cm Polymer Labs 柱 (MixA L S, Polymer Labs)。样品回转室 (sample carousel compartment) 在 140°C 操作以及柱室在 150°C 操作。样品以下的浓度制备: 在 50 毫升溶剂中的 0.1 克聚合物。色谱溶剂和样品制备溶剂含有 200ppm 的丁基化羟基甲苯 (BHT)。用氮气喷射两种溶剂。将聚乙烯样品在 160°C 和缓地搅拌 4 小时。喷射体积为 200 微升。通过 GPC 的流速设为 1ml / 分钟。

[0107] 在运行实施例之前通过运行 21 个窄分子量分布聚苯乙烯标准物校准 GPC 柱组。标准物的分子量 (MW) 为 580-8,400,000 克 / 摩尔, 以及标准物包含在 6 个 "鸡尾酒 (cocktail)" 混合物中。每个标准混合物在各个分子量之间具有至少十倍的间隔。标准混合物购自 Polymer Laboratories (Shropshire, UK)。对于分子量等于或大于 1,000,000g /

mol, 以在 50 毫升溶剂中 0.025 克制备聚苯乙烯标准物, 对于分子量小于 1,000,000g/mol, 以在 50 毫升溶剂中 0.05 克制备聚苯乙烯标准物。在 80°C 缓和搅拌 30 分钟将聚苯乙烯标准物溶解。首先以最高分子量组分递减的顺序运行窄标准物混合物, 以使降解最小化。使用下面对聚苯乙烯和聚乙烯所述的 Mark-Houwink K 和 a (有时称为 α) 值将聚苯乙烯标准物峰分子量转化成聚乙烯 M_w 。参见论证该程序的实施例部分。

[0108] 对于 3D-GPC, 使用前述的相同条件, 绝对重量平均分子量 (" M_w , Abs ") 和固有粘度也独立得自适合的窄聚乙烯标准物。这些窄线性聚乙烯标准物可得自 Polymer Laboratories (Shropshire, UK ; Part No. ' s PL2650-0101 和 PL2650-0102)。

[0109] 测定多检测器偏差 (multi-detector offsets) 的系统方法通过与 Balke, Mourey 等人 (Mourey 和 Balke, *Chromatography Polym.* 第 12 章, (1992)) (Balke, Thitiratsakul, Lew, Cheung, Mourey, *Chromatography Polym.* 第 13 章, (1992)) 所公开的方式一致的方式实施, 从而将来自 Dow 1683 宽聚苯乙烯 (American Polymer Standards Corp. ; Mentor, OH) 或其等价物的三检测器对数 (triple detector log) (M_w 和固有粘度) 结果优化成来自窄聚苯乙烯标准物校准曲线的窄标准柱校准结果。考虑检测器体积偏差测定, 分子量数据用与 Zimm (Zimm, B. H., *J. Chem. Phys.*, 16, 1099 (1948)) 和 Kratochvil (Kratochvil, P., *Classical Light Scattering from Polymer Solutions*, Elsevier, Oxford, NY (1987)) 所公开的方式一致的方式得到。在分子量测定中使用的总的注入浓度得自质量检测器面积和质量检测器常数, 所述质量检测器常数衍生自适合的线性聚乙烯均聚物或者一种聚乙烯标准物。使用衍生自一种或多种所述聚乙烯标准物的光散射常数和 0.104 的折射率浓度系数 dn/dc 得到计算的分子量。通常, 质量检测器响应和光散射常数应从分子量超过约 50,000 道尔顿的线性标准物测定。粘度计校准可使用制造商所述的方法或者可选择地通过使用适合的线性标准物如标准参照材料 (Standard Reference Materials) (SRM) 1475a、1482a、1483 或 1484a 的公开的值完成。假设色谱浓度足够低, 以消除处理第二维里系数效应 (分子量浓度效应)。

[0110] 分析性升温淋洗分级 (ATREF) :

[0111] 高密度级分 (百分数) 经分析性升温淋洗分级分析 (ATREF) 测量。ATREF 分析根据在美国专利 4,798,081 和 Wilde, L. ; RyIe, T. R. ; Knobloch, D. C ; Peat, L. R. ; *Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers*, *Journal of Polymer Science*, 20, 441-455 (1982) 中描述的方法进行。将分析的组合物溶解在三氯苯中, 并通过以 0.1°C /min 的冷却速率缓慢降温至 20°C 而使其在含惰性载体 (不锈钢丸) 的柱中结晶。所述柱配有红外检测器。然后通过以下方法产生 ATREF 色谱曲线 : 通过以 1.5°C /min 的速率将洗脱溶剂 (三氯苯) 温度从 20°C 缓慢提高至 120°C, 从所述柱洗脱结晶聚合物样品。测量并报道洗脱聚合物的粘度平均分子量 (M_v)。ATREF 图谱具有短链支化分布 (SCBD) 图谱和分子量图谱。SCBD 图谱具有 3 个峰, 一个表示高结晶性级分 (通常高于 90°C), 一个表示共聚物级分 (通常为 30-90°C) 以及一个表示冲洗级分 (通常低于 30°C)。曲线在共聚物级分和高结晶性级分之间还具有谷。Thc 是谷中的最低温度。高密度 (LTD) 级分百分数是高于 Thc 的曲线下的面积。 M_v 是来自 ATREF 的粘度平均分子量。 M_{hc} 是高于 Thc 的级分的平均 M_v 。 M_c 是在 60°C 至 90°C 之间的共聚物的平均 M_v 。 M_p 是整个聚合物的平均 M_v 。

[0112] 快速升温淋洗分级 (F-TREF)

[0113] 快速-TREF 可用 Polymer ChAR (Valencia, Spain) 的 Crystex 仪器, 在邻二氯苯 (ODCB) 中, 用组成模式的 IR-4 红外检测器 (Polymer ChAR, Spain) 和光散射 (LS) 检测器 (Precision Detector Inc., Amherst, MA) 实施。

[0114] 当测试 F-TREF 时, 将 120mg 样品添加至具有 40ml ODCB 的 Crystex 反应器容器中, 在 160℃ 保持 60 分钟, 同时机械搅拌, 以实现样品溶解。将样品加载到 TREF 柱上。然后在两个阶段中冷却样品溶液: (1) 以 40℃ / 分钟从 160℃ 至 100℃, 和 (2) 聚合物结晶过程, 以 0.4℃ / 分钟从 100℃ 至 30℃。接着, 将样品溶液在 30℃ 恒温保持 30 分钟。升温洗脱过程以 1.5℃ / 分钟从 30℃ 至 160℃, 流速为 0.6ml / 分钟。样品加载体积为 0.8ml。将样品分子量 (Mw) 计算为 15° 或 90° LS 信号相对于来自 IR-4 检测器测量传感器的信号的比率。LS-MW 校准常数通过使用标准物 SRM 1484a 的聚乙烯全国局 (polyethylene national bureau) 得到。将洗脱温度报道为实际炉温。在报道的 TREF 洗脱温度中考虑了在 TREF 和检测器之间的装管延迟体积 (tubing delay volume)。

[0115] 制备型升温淋洗分级 (P-TREF)

[0116] 升温淋洗分级方法 (TREF) 可用于制备性地分级聚合物 (P-TREF) 以及衍生自 Wilde, L.; RyLe, T. R.; Knobeloch, D. C.; Peat, I. R.; "Determination of Branching Distributions in Polyethylene and Ethylene Copolymers", J. Polym. Sci., 20, 441-455 (1982), 包括柱尺寸、溶剂、流速和温度规划。使用红外 (IR) 吸收检测器监测聚合物从柱的洗脱。还使用了单独的规划温度的液体浴, 一个用于柱加载, 一个用于柱洗脱。

[0117] 样品通过以下方法制备: 在 160℃ 溶解在含约 0.5% 2,6-二-叔丁基-4-甲基苯酚的三氯苯 (TCB) 中, 同时用磁力搅拌棒提供搅拌。样品载荷为每柱约 150mg。在 125℃ 加载后, 历时约 72 小时, 将柱和样品冷却至 25℃。然后将冷却的样品和柱转移至第二可程序控温的浴并在 25℃ 与 4ml / 分钟恒定流量的 TCB 保持平衡。启动线性温度程序, 以使温度以约 0.33℃ / 分钟升高, 在约 4 小时内达到 102℃ 的最高温度。

[0118] 通过在 IR 检测器的出口处放置收集瓶手工收集级分。基于较早的 ATREF 分析, 从 56℃ 至 60℃ 收集第一级分。收集随后的小级分 (称为亚级分), 每 4℃ 直到 92℃, 然后每 2℃ 直到 102℃。亚级分通过收集亚级分的中点洗脱温度 (midpoint elution temperature) 表示。

[0119] 经常通过中点温度的范围将亚级分聚集成较大级分, 以进行测试。出于测试的目的, 可将级分进一步组合成较大级分。

[0120] 基于每一亚级分的洗脱温度范围的平均值和亚级分重量对样品总重量, 测定每一级分的重量平均洗脱温度。重量平均温度定义为:

$$[0121] \quad T_w = \frac{\sum T(f) * A(f)}{\sum A(f)}$$

[0122] 其中 T(f) 为窄部分或片段的中点温度以及 A(f) 为片段的面积, 与片段中聚合物的量成比例。

[0123] 数据以数字方式存储并使用 EXCEL (Microsoft Corp.; Redmond, WA) 电子数据表处理。用电子数据表程序计算 TREF 图谱、峰最高温度、级分重量百分数和级分重量平均温

度。

[0124] 雾度根据 ASTM-D 1003 测定。

[0125] 光泽度 45° 根据 ASTM-2457 测定。

[0126] Elmendorf 抗裂力根据 ASTM-D 1922 测量。

[0127] 模量和拉伸试验根据 ASTM D 882 测量。

[0128] 落镖冲击性强度根据 ASTM-D 1709-04, 方法 B 测量。

[0129] C13NMR 共聚单体含量

[0130] 使用 NMR 光谱法测定聚合物组合物是公知的。ASTM D 5017-96、J. C. Randall 等人 (" NMR and Macromolecules " ACS Symposium series 247, J. C. Randall, Ed., Am. Chem. Soc, Washington, D. C., 1984, Ch. 9) 和 J. C. Randall (" Polymer Sequence Determination " , Academic Press, New York (1977)) 提供了通过 NMR 光谱进行聚合物分析的一般方法。

[0131] 凝胶含量测量

[0132] 当乙烯互聚物 (单独的或含在组合物中) 至少部分交联时, 交联度可通过以下方法测量 : 将组合物溶解在溶剂中达指定时间, 并计算凝胶或不可提取组分的百分数。凝胶百分数通常随交联水平增加而增加。对于根据本发明的固化制品, 凝胶含量百分数理想地为至少约 5% 至 100%, 根据 ASTM D-2765 测量。

[0133] 实施例

[0134] 基于乙烯的聚合物的制备

[0135] 多组分催化剂

[0136] 示例性多组分催化剂体系包括齐格勒 - 纳塔催化剂组合物 (包括含镁和钛的前催化剂和助催化剂)。所述前催化剂为载钛的 $MgCl_2$ Ziegler Natta 催化剂, 特征在于 Mg : Ti 摩尔比为 40 : 1.0。所述助催化剂为三乙基铝。所述前催化剂的 Ti : Mg 比率可为 1.0 : 40-5.0 : 40, 优选为 3.0 : 40。可在进入反应器之前或在反应器中接触所述前催化剂和助催化剂组分。所述前催化剂可例如为任何其它基于钛的 Ziegler Natta 催化剂。助催化剂组分对前催化剂组分的 Al : Ti 摩尔比可为约 1 : 1 至约 5 : 1。

[0137] 多组分催化剂体系的一般描述

[0138] 本申请使用的多组分催化剂体系是指齐格勒 - 纳塔催化剂组合物 (包括含镁和钛的前催化剂和助催化剂)。所述前催化剂可例如包括二氯化镁、二卤化烷基铝和烷氧化钛的反应产物。

[0139] 烯烃聚合前催化剂前体包括通过以下方法得到的产物 : 混合

[0140] (A) 通过以下方法制备的卤化镁 : 使 (1) 和 (2) 接触,

[0141] (1) 至少一种烃可溶的镁组分, 表示为通式 $R''R'Mg \cdot xAlR'$ 3, 其中每个 R'' 和 R' 为烷基 ;

[0142] (2) 至少一种非金属或金属的卤化物源, 在这样的条件下 : 使得反应温度不超过约 60°C, 优选不超过约 40°C, 并且最优选不超过约 35°C ;

[0143] (B) 至少一种过渡金属化合物, 表示为式 $T_m(OR)_y X_{y-x}$, 其中 T_m 为元素周期表的第 IVB、VB、VIB、VIIB 或 VIII 族的金属 ; R 为具有 1 至约 20, 优选 1 至约 10 个碳原子的烃基 ;

[0144] (C) 另外的卤化物源,如果存在的组分(A-2)的量不足以提供希望的过量 X : Mg 比率。

[0145] 特别适合的过渡金属化合物包括,例如,四氯化钛、三氯化钛、四氯化钒、四氯化锆、四(异丙氧基)钛、四丁氧基钛、二乙氧基二溴化钛、二丁氧基二氯化钛、四苯氧基钛、三异丙氧基氧化钒、四正丙氧基锆及其混合物等。

[0146] 可在本申请中作为过渡金属组分使用的其它适合的钛化合物包括通过以下方法得到的钛络合物和 / 或化合物:使(A)与(B)反应,

[0147] (A) 至少一种钛化合物,表示为式 $Ti(OR)_x X_{4-x}$,其中每个 R 独立地为烷基,所述烷基具有 1 至约 20,优选约 1 至约 10,最优选约 2 至约 4 个碳原子;X 为卤素以及 x 具有 0-4 的值;

[0148] (B) 至少一种含至少一个芳族羟基的化合物。

[0149] 将前述前催化剂组分以足以提供前述原子比率的比例进行组合。

[0150] 优选地,前述前催化剂反应产物在惰性稀释剂的存在下制备。催化剂组分的浓度优选使得当组合催化反应产物的基本组分时,所得淤浆的镁为约 0.005 至约 1.0 摩尔浓度(molar)(摩尔/升)。例如,适合的惰性有机稀释剂可为液化的乙烷、丙烷、异丁烷、正丁烷、正己烷、各种异构己烷、异辛烷、具有 8-12 个碳原子的烷烃的石蜡族混合物、环己烷、甲基环戊烷、二甲基环己烷、十二烷、工业溶剂,其包含饱和或芳族的烃如煤油、石脑油等,尤其是当不含任何烯烃化合物和其它杂质时,并且尤其是沸点为约 -50℃ 至约 200℃ 的那些。混合所述前催化剂组分以提供希望的催化反应产物有利的是在惰性气氛如氮气、氩气或其它惰性气体下,在约 -100℃ 至约 200℃,优选约 -20℃ 至约 100℃ 的温度制备,条件是:制备卤化镁载体,使得反应温度不超过约 60℃。在催化反应产物的制备中,不必使烃可溶组分与反应产物的烃不溶组分分离。

[0151] 所述前催化剂组合物用作齐格勒-纳塔催化剂组合物的一个组分,与助催化剂组合。优选地,使用的助催化剂的基于所述前催化剂中的钛的摩尔比率为 1 : 1-100 : 1,但是更优选为 1 : 1-5 : 1。

[0152] 本发明树脂实施例 1

[0153] 本发明树脂实施例 1 根据下列操作制备:非均匀支化乙烯/ α -烯烃共聚物通过以下方法制备:使用适于使乙烯和一种或多种 α -烯烃共聚单体(例如 1-辛烯)(共)聚合的上述多组分催化剂体系,在串联连接在一起的两个绝热球反应器中,在溶液条件下操作。将乙烯单体、1-辛烯共聚单体和氢与溶剂混合,例如 Isopar® E,可从 ExxonMobil 商购。将原料流从极性杂质如水、一氧化碳、硫化物和不饱和化合物如乙炔纯化并在进入反应器之前冷却至 13℃。大部分(85-90%)反应在 10 英尺直径的第一球反应器中发生。混合经以下方法实现:用配有搅拌叶片的搅拌器循环聚合物/催化剂/助催化剂/溶剂/乙烯/共聚单体/氢溶液。供料(乙烯/共聚单体/溶剂/氢)从底部进入反应器以及催化剂/助催化剂与供料分开并且也从底部进入反应器。第一反应温度为约 175℃,以及反应器压力为约 500psi。与第一反应器串联的第二反应器的温度升至 202℃,发生约 10-15%的剩余反应且不添加另外的流。催化剂/助催化剂 Al/Ti 摩尔浓度供料比率设为 1.5。在通过专门设计用于终止的流体反应器后终止之前,平均反应器停留时间为每个球反应器约 8 分钟。在聚合物溶液离开反应器后,将溶剂经二级脱挥发器系统与未转化的乙烯单体和 1-辛

烯共聚单体一起从聚合物溶液除去,然后回收。在再次进入反应器之前纯化回收流。将聚合物熔体泵过专门设计用于水下造粒的模头。将粒料转移至分级筛以除去过大和过小的粒子。然后将完成的粒料转移至有轨车。非均匀支化乙烯/ α -烯烃共聚物的性质列在表 1 中。图 1 为本发明树脂实施例 1 的 ATREF。

[0154] 包含第一乙烯/ α -烯烃共聚物的共挤出膜 (co-ex film) 经吹塑薄膜挤出法在具有 250mm 直径模头的 Reifenhäuser 吹塑薄膜生产线上进一步加工。所述模头具有 2.59mm 的缝隙。所述膜以约 2.2 : 1 的吹胀比和约 30 英寸的霜白线高度吹塑。膜的平放宽度为约 880mm,同时膜的厚度列在表 3 中。将 3 层共挤出树脂熔融挤出通过环形圆形模头 (annular circular die)。热熔体从模头出现,由此形成管。所述管被空气膨胀,同时,冷却的空气将薄片 (web) 急冷成固态。然后,膜管在辊的 V- 形框架内坍塌 (collapse) 并在框架的末端处夹紧,以将空气截留在膜泡内。所述夹辊还牵拉膜,使其远离模头。将所述管切开并作为单一膜层缠绕在辊上。对比膜和本发明膜的性质列在表 3 中。

[0155] 树脂对比例 1

[0156] 树脂对比例 1 (线性低密度聚乙烯) 以 190℃ 反应温度和 3.5 : 1Al/Ti 比率制备。所有其它条件与本发明实施例 1 相同。对比例 1 的性质列在表 1 中。图 1 为对比例 1 的 ATREF。对比例 1 经上述吹塑薄膜挤出法加工。将对比例 1 熔融挤出通过环形圆形模头。热熔体从模头出现,由此形成管。所述管被空气膨胀,同时,冷却的空气将薄片急冷成固态。然后,膜管在辊的 V- 形框架内坍塌并在框架的末端处夹紧,以将空气截留在膜泡内。所述夹辊还牵拉膜,使其远离模头。将所述管切开并作为单一膜层缠绕在辊上。对比膜 1 的性质列在表 2 中。

[0157] 表 1 :本发明树脂 1 和对比例 1 的树脂制造和表征数据。

[0158]

描述	本发明实施例 1	对比例 1
树脂 MI (g/10 分钟)	0.80	0.80
树脂密度 (g/cc)	0.917	0.917
催化剂	HEC-3	HEC-3
Fi/40Mg	3	3
Al/Ti	1.5	3.5
Rx. 温度 (°C)	175	190
M _{hc}	103000	143000
M _c	64234	54815
M _p	76542	71007

M_{hc}/M_p	1.35	2.01
M_c/M_p	0.84	0.77
HD 级份百分数-ATREF	10.6	15.4

[0159] T_{hc} , 在共聚物和高结晶性级分之间的谷中的最低温度

[0160] M_v , 来自 ATREF 的粘度平均分子量

[0161] M_{hc} , 来自 ATREF 的高于 T_{hc} 的级分的平均 M_v

[0162] M_c , 在 60-90°C 之间的共聚物的平均 M_v -ATREF

[0163] M_p , 来自 ATREF 的整体聚合物的平均 M_v

[0164] HD 级分百分数, 在高于 T_{hc} 的曲线下的面积

[0165] 表 2: 由本发明树脂 1 和对比例 1 制备的膜的性质

[0166]	描述	单位	本发明实施例 1	对比例 1
	目标厚度	mil	2	2
	落镖 A	g	724	533
	光泽度 45°	N/A	91	70
	雾度	%	5.6	10.6
	归一化的 MD 撕裂	g/mil	477	469

[0167] 对比树脂 2: 通过溶液法和 Z-N 催化剂制备的基于辛烯的 LLDPE。 I_2 (190°C . 2.16KG): 1g/10min。密度: 0.920g/cm³;

[0168] 对比树脂 3: 通过溶液法和 Z-N 催化剂制备的基于辛烯的 LLDPE。 I_2 (190°C . 2.16KG): 1g/10min。密度: 0.935g/cm³;

[0169] 本发明树脂 2: 通过溶液法和如本发明树脂 1 中的改进的 Z-N 催化剂制备的基于辛烯的 LLDPE, I_2 (190°C . 2.16KG): 0.5g/10min。密度: 0.917g/cm³;

[0170] 对比树脂 4: 基于辛烯的 LLDPE, 总体 I_2 (190°C . 2.16KG) 为 0.85g/10min。以及总体密度为 0.918g/cm³; 41.4wt. % 的树脂 4 具有 0.898g/cm³ 的密度和 0.27g/10min 的 MI 以及 58.6wt. % 的树脂 4 具有 0.929g/cm³ 的密度和 9.24g/10min 的 MI; 树脂 4 根据美国专利 5,844,045(Kolthammer 等人) 的教导制备;

[0171] 对比树脂 5: 通过双重反应器溶液法制备的基于辛烯的 LLDPE。 I_2 (190°C . 2.16KG): 1.3g/10min。密度: 0.941g/cm³, 在第一反应器中的聚合物为 25.92. %, 密度为 0.924g/cm³ 以及 MI 为 0.65g/10min; 在第二反应器中的聚合物为 74.08%, 密度为 0.947g/cm³, MI 为 5.45g/10min;

[0172] 对比树脂 6: 通过溶液法和 Z-N 催化剂制备的基于辛烯的 LLDPE。 I_2 (190°C . 2.16KG): 1g/10min。密度: 0.925g/cm³。

[0173] 制造条件:

- [0174] 对比例 6 :由 100%对比树脂 6 制备的 140 微米膜
- [0175] 对比例 2 :由 100%本发明树脂 1 制备的 45 微米膜
- [0176] 对比例 3 :由对比树脂 2/ 对比树脂 5/ 对比树脂 2(层比率 :1/3/1) 制备的 120 微米膜
- [0177] 对比例 4 :由对比树脂 4/ 对比树脂 5/ 对比树脂 4(层比率 :1/3/1) 制备的 120 微米膜
- [0178] 对比例 5 :由对比树脂 2/ 对比树脂 3/ 对比树脂 2(层比率 :1/3/1) 制备的 120 微米膜
- [0179] 本发明实施例 1 :由本发明树脂 1/ 对比树脂 3/ 本发明树脂 1(层比率 :1/3/1) 制备的 120 微米膜
- [0180] 本发明实施例 2 :由本发明树脂 2/ 对比树脂 3/ 本发明树脂 2(层比率 :1/3/1) 制备的 120 微米膜
- [0181] 所有的膜在 Reifenhäuser 吹塑薄膜生产线中制备
- [0182] 熔体温度 :220℃
- [0183] 吹胀比 :2.2/1
- [0184] 模头缝隙 :2.59mm

[0185]

	密度(g/cm3)	雾度, %	2%割线模量, MPa(MD/CD)	落镖(B型)g	拉伸, MPa(MD/CD)
对比例 6(140 微米)	0.925	39.8	253/303	168	48/43
对比例 2(45 微米)	0.917	13.1	180/214	474	54/57
对比例 3(120 微米)	0.933	28	349/398	139	48/48
对比例 4(120 微米)	0.932	33.8	353/398	230	41/40
对比例 5(120 微米)	0.929	23	293/362	144	47/45
本发明实施例 1 (120 微米)	0.928	14	273/320	280	51/48
本发明实施例 2 (120 微米)	0.928	14.4	219/269	546	48.4/45.4

表 3 本发明实施例和对比例的性质

*注意:MD = 加工方向; CD = 横向

1. 对比例 6 为用作基准的用 MDPE 制备的目前使用的工业耐用袋膜。
对比例 2 为由 100%的本发明结构中的第一聚合物制备的并用作基准的单层膜。

2. 对比膜 3、4、5 和本发明膜 1、2 的密度基于组合物密度和在膜中的百分数计算。

[0186] 表 3 中的结果显示：

[0187] 1. 与对比膜 1 相比，本发明膜 1 具有较高密度（较高结晶性级分）和与之相当的刚性（模量），但是它具有 300%较低雾度和 70%落镖冲击性改善。

[0188] 2. 与对比膜 1 相比，本发明膜 2 具有稍低密度和低 10%的刚性，但是它具有 300%

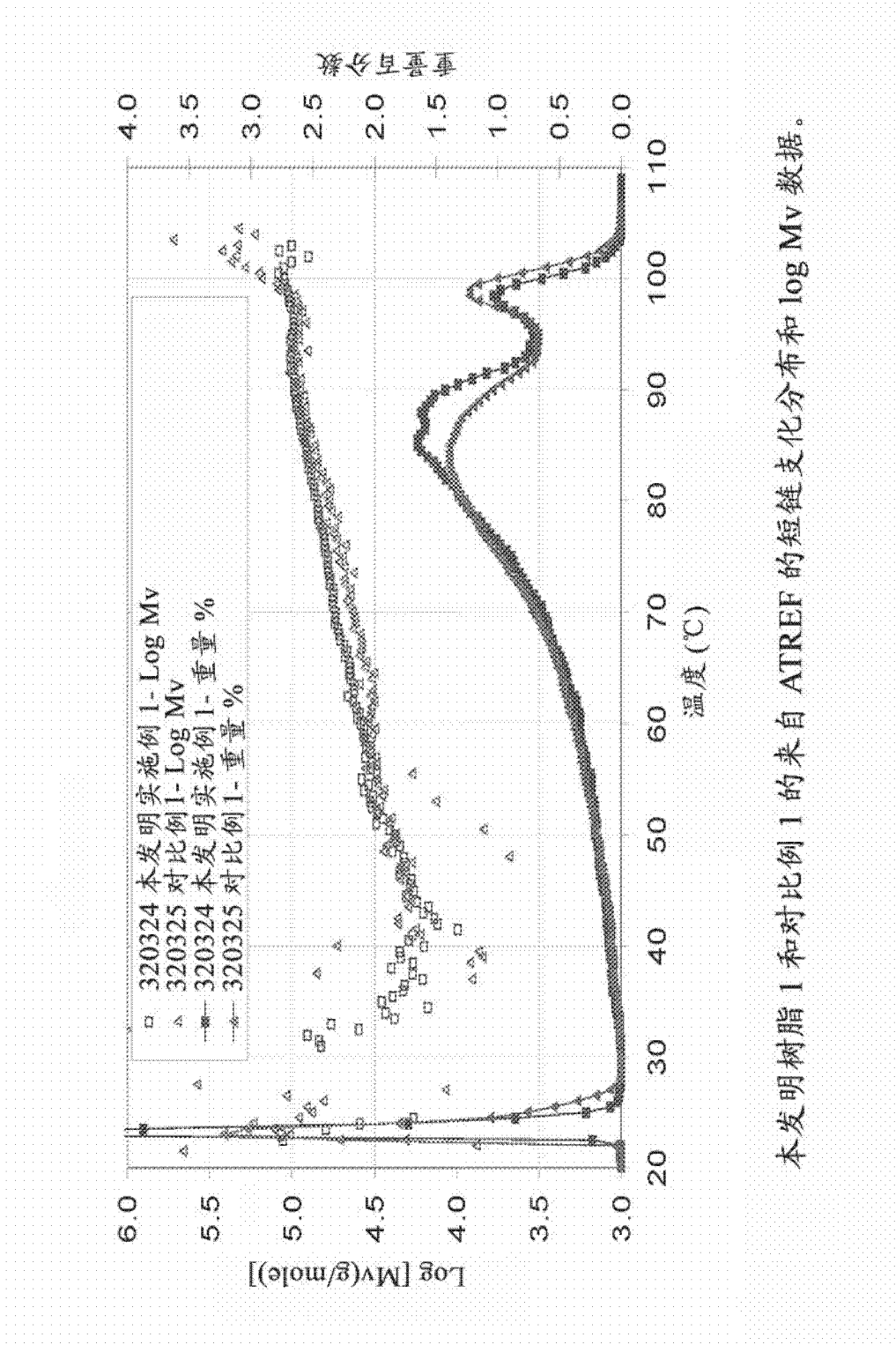
的较低雾度和 3.3 倍的较高落镖冲击性。

[0189] 3. 对比膜 2 单纯通过要求保护的第一互聚物制备, 尽管它具有较低整体密度和较低模量, 但是具有 45 微米膜, 其仅为本发明膜 1 和 2 的 27% 厚度, 但是它的雾度接近于 120 微米本发明膜。

[0190] 4. 所有对比膜 3、4、5 与对比膜 1 相比具有显著较低雾度, 其甚至具有改善的刚性和总体膜密度。这证明, MDPE 和 LLDPE 的共挤出能够降低膜雾度并因此提高膜透明性。

[0191] 5. 所有对比膜 3、4、5 与本发明膜相比具有显著较高雾度, 尽管它们的刚性和密度仅稍高。这证明, 在芯层和皮层中树脂的选择对于制造高透明性高刚性膜也是重要的。在皮层中施用第一互聚物 LLDPE (其具有较低百分数的高 MW 高密度级分) 得到最佳透明性的具有改善的落镖冲击性的刚性膜。

[0192] 6. 对于具有与之相当的刚性和密度的对比膜 3、4、5 而言, 5 具有最低雾度, 接着是 3、4 具有最高雾度。与由具有低 MW HDF 的 LLDPE 和 MDPE 制备的共挤出膜相比, 由具有高 MW HDF 的 LLDPE 和 MDPE 制备的共挤出膜具有较好透明性。在皮层中具有相同树脂的情况下, 实施例 3 的雾度高于实施例 5 的雾度。



本发明树脂 1 和对比例 1 的来自 ATREF 的短链支化分布和 log Mv 数据。

图 1